I. Teil:
Über einen neuen Typus von Verbindungen der Indolreihe

II. Teil:
Umsetzungen von Chloriden des Arsens, Antimons und Phosphors mit Thiophenolderivaten

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Albert May
aus Heldenbergen/Hessen

1938

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen

1. Gutachter: Dozent Dr. R. Klement.

2. Gutachter: Professor Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 1938.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die nachfolgende Arbeit besteht aus zwei voneinander unabhängigen Teilen. Im Winter 1934/35 fing ich auf Veranlassung von Herrn Professor v. Braun an, mich mit der Dehydrierung von Benzylderivaten des Pyridins zu beschäftigen. Die Versuche nahmen einen glatten Verlauf und führten zur Auffindung eines neuen Vertreters der Indolreihe, dessen Konstitution scharf bewiesen werden konnte, und der sowohl zur Untersuchung einer Reihe seiner Umsetzungen verlockte als auch den Gedanken nahe legte, seinen Bildungsprozeß auf homologe Fälle zu übertragen. Ich mußte diese Versuche infolge der Emeritierung von Herrn Prof. von Braun vorzeitig abbrechen. Ich führte dann im Wintersemester 1935/36 und im Sommersemester 1936 unter Leitung von Herrn Dozent Dr. Klement ganz unabhängig von dem ersten Teil die Umsetzungen von Chloriden des Arsens, Antimons und Phosphors mit Thiophenolderivaten aus.

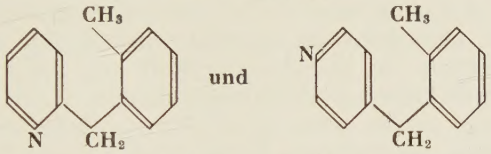
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546424_0029

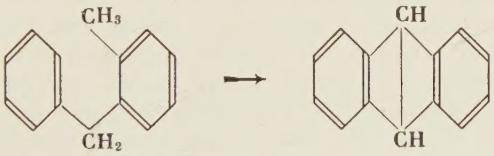
I. Teil:

Über einen neuen Typus von Verbindungen der Indolreihe.

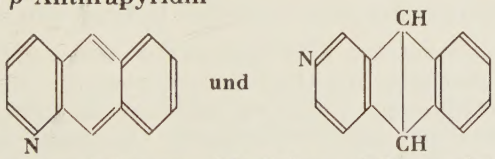
Den Ausgangspunkt für die Versuche, die mir neuartige Verbindungen vom Indoltypus lieferten, bildeten im Jahre 1934 im hiesigen Institut von Herrn Dr. Nelles ausgeführte Versuche[1]) über das Verhalten des α- und γ-Xylylpyridins



und einiger homologer Verbindungen bei der Dehydrierung. Es handelte sich um die Frage, ob sie ähnlich dem o-Methyl-diphenylmethan, das sich bekanntlich unter H-Angabe in Anthrazen verwandelt.



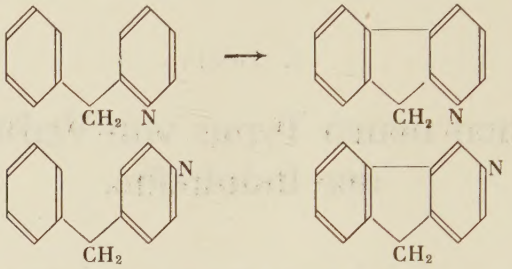
in das α- und β-Anthrapyridin



verwandelt werden können. Nachdem sich gezeigt hatte, daß dies sehr wohl der Fall ist, lag es nahe zu untersuchen, auch den bekannten Übergang von Diphenylmethan in Fluoren in der Stickstoffreihe zu reproduzieren, um so von α- und γ-Benzyl-

[1]) J. v. Braun und J. Nelles, B. 70 S. 1760 (1937).

pyridin aus zu Stoffen zu gelangen, die man kurz als Pyridofluorene bezeichnen könnte.

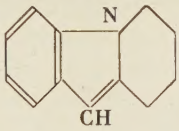


Bei der Inangriffnahme der Versuche ging ich zur Orientierung von dem bei der Benzylierung des Pyridins nach der Tschitschibabin-Methode[2]) leicht erhältlichen Gemische von α- und γ-Benzylpyridin aus und stellte etwas sehr Überraschendes fest. Unter Bedingungen, die nach einer Reihe von Vorversuchen als die optimalen für die Dehydrierung erkannt wurden, ließ sich aus dem Gemisch unschwer ein einheitlicher Stoff von der zu erwartenden um 2 H-Atome ärmeren Zusammensetzung ($C_{12}H_9N$) isolieren. Dieser Stoff fiel durch seine sehr lebhafte Gelbfärbung auf, für welche die oben angeführten Formeln der Pyridofluorene keine Erklärung abgeben. Ein weiteres Verfolgen des Gegenstandes zeigte dann, daß von den zwei Komponenten des Benzylpyridingemisches die γ-Verbindung, wenn man sie rein der Dehydrierung unterwirft, unverändert bleibt, die α-Verbindung dagegen die H-Abgabe erleidet. Eine weitere Reihe von Versuchen zeigte dann, daß nicht etwa unter den Bedingungen der Reaktion erst eine Umlagerung der γ-Verbindung in die α-Verbindung stattfindet, und all dieses führte zum Ergebnis, daß der H-Austritt in einer anderen Weise als oben angenommen worden war, habe stattfinden müssen, in einer Weise, die nur durch die Nachbarschaft des Benzylrestes zum Stickstoff bedingt sein muß.

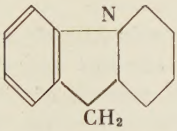
Die Aufklärung der Konstitution der neuen gelben Base und des zu ihr führenden Reaktionsverlaufes wurde zuerst ohne Erfolg durch oxydativen Abbau zu erklären versucht. Viel weiter führte die Untersuchung der Reduktion. Reduziert man den Stoff mit Natrium und Amylalkohol, so erhält man unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen ein basisches Produkt von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N$ (A), in welchem der Stickstoff auffallenderweise tertiär gebunden ist. Reduziert man dagegen mit Zinn und

[2]) A. Tschitschibabin C. 1916 II 147.

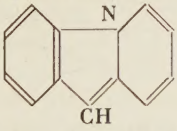
Salzsäure oder läßt man Zinn und Salzsäure auf A einwirken, so gelangt man, indem im ersteren Falle 6, im zweiten Falle 2 H-Atome aufgenommen werden, zu einem Amin (B), in welchem wiederum auffallenderweise der Stickstoff tertiär gebunden ist. Die Formel eines Pyridofluorens wird dadurch zu Fall gebracht. Von Wichtigkeit für die richtige Auffassung der Konstitution erwies sich nun erstens die Wahrnehmung, daß die Base B, obwohl tertiär, mit salpetriger Säure reagiert. Es wird ein rotes Chlorhydrat einer NO-haltigen Verbindung gebildet, aus der wie beim Chlorhydrat des Nitrosodimethylanilins, des N-methyltetrahydrochinolins und des N-methyl-dihydroindols die freie NO-Verbindung gewonnen werden konnte. Daraus folgt, daß in B der Stickstoff aromatisch, also an den Benzolkern des ursprünglichen Benzylrestes gebunden sein mußte. Die zweite wichtige Wahrnehmung bestand darin, daß die Base A in sehr deutlicher Weise die Fichtenspanreaktion zeigte, also auf Indolart gebaut sein mußte. Berücksichtigt man nun alle diese Tatsachen, dann kommt man zu dem Ergebnis, daß der Base A die Formel



der Base B die Formel

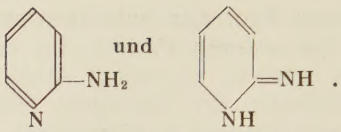


zukommen muß, und daß das Ausgangsprodukt, das Dehydrierungsprodukt des α-Benzylpyridins, nach der Formel

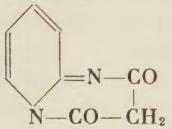


gebaut sein muß. Wie leicht ersichtlich, gibt diese Formel eine genügende Erklärung für die Tieffarbigkeit und das Verhalten gegen Reduktionsmittel, und es fragt sich nunmehr, wie der Reaktionsmechansimus zu deuten ist, der in so überraschender und recht glatter Weise vom benzylierten Pyridin aus in eine Reihe neuartiger Verbindungen der Indolreihe hineinführt.

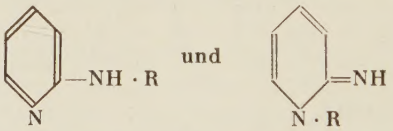
Bekanntlich reagiert das α-Amino-pyridin tautomer im Sinne der zwei Formeln



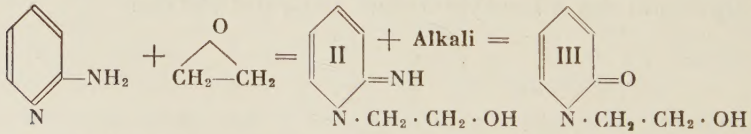
Ich verweise in dieser Beziehung z. B. auf die Beobachtung 1) von A. E. Tschitschibabin[3]), der die Tautomerie des α-Aminopyridins durch seine Fähigkeit bewies, in der Form des Pyridonimides reagierend, durch Kondensation mit Malonester zu dem bicyclischen Pyrimidinderivat



zu führen, 2) verweise ich auf die Beobachtungen von A. E. Tschitschibabin, R. A. Konowalowa und A. A. Konowalowa[4]), daß sich bei der Alkylierung des α-Aminopyridins zweierlei Isomere, Alkylaminopyridine und Alkylpyridonimine,



welche durch Erwärmung mit Alkali ins Pyridon übergeführt werden, bilden, und 3) verweise ich auf die Feststellung von J. L. Knunjanz[5]), der Reaktionen aliphatischer Oxyde mit α-Aminopyridin ausführte. Die Reaktion mit Aethylenoxyd z. B. ergibt Base II, welche durch Alkali zu III hydrolysiert wird:

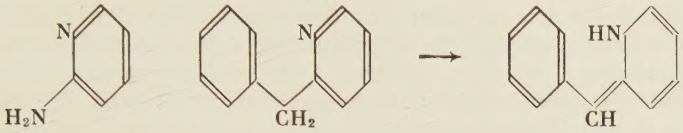


Der Reaktionsverlauf spricht für das Vorhandensein eines H-Atoms am Kern-N, d. h. für die Pyridoniminform im Augenblick der Reaktion. Vergleicht man nun die Formel des α-Aminopyridins mit der des α-Benzylpyridins, dann liegt es nahe, anzu-

---

[3]) A. E. Tschitschibabin B. **57**, 1168—1172 (1924).
[4]) A. E. Tschitschibabin, R. A. Konowalowa u. A. A. Konowalowa B. **54**, 814 (1921).
[5]) J. L. Knunjanz B. **68**, 397—399 (1935).

nehmen, daß auch bei letzterem ein Übergang in die isomere Form im Sinne des Pfeiles möglich ist.



Eine Dehydrierung wird dann im Sinne der Formeln

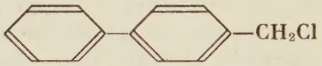
den dritten Ring schließen und das Indolskelett hervorbringen.

Durch zwei weitere Versuchsreihen versuchte ich noch die bereits angeführten konstruktiven Beweise, obwohl sie an sich ausreichend erscheinen, zu erhärten. Wenn die Base B tatsächlich der hydrierten Indolreihe angehört und den Stickstoff am aromatischen Ring gebunden enthält, dann muß nach allem, was wir wissen, die ihr entsprechende über das Jodmethylat zu gewinnende quartäre Methylbase bei der Hofmann'schen Spaltung Methylalkohol abgeben und zu B zurückführen, ohne daß die Sprengung eines Ringes erfolgt: das ist auch tatsächlich der Fall.

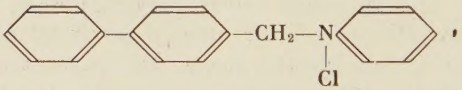
Die zweite Versuchsreihe hatte das Verhalten von A gegenüber der salpetrigen Säure zum Gegenstand. A gehört dem reinen Indoltypus an und zwar dem Typus eines am Stickstoff und am benachbarten Kohlenstoff alkylierten Indols. Das Verhalten der Indole gegenüber salpetriger Säure ist, wie ich bei dieser Gelegenheit bemerken möchte, noch nicht restlos geklärt. Die Verhältnisse liegen ganz besonders beim 1,2 alkylierten Indol so unklar, daß durch das Ergebnis meiner eigenen Versuche hier in erfreulicher Weise die Möglichkeit vorzuliegen scheint, in den Verlauf der Reaktion bei einem Indolderivat Einblicke zu gewinnen, da die Base in 1 und 2 alkyliert ist, denn es gelang mir unter vorsichtigen Bedingungen ein wohl definiertes, schön kristallisiertes Produkt zu fassen, das ich zwar noch nicht im Zustand absoluter Reinheit gewinnen konnte, das aber, wie es scheint, 2 NO-Gruppen im Molekül enthält. Man hat es also mit einem viel erfreulicheren Ergebnis zu tun als in den bisher untersuchten einfacheren Fällen. Leider fielen diese Versuche in eine Zeit, in der ich genötigt war, meine Arbeit abzubrechen, und sie mußte daher unvollendet bleiben. Dasselbe gilt auch für Versuche, die ich unternommen habe, um festzustellen, wie weit sich die mit α-Benzylpyridin er-

zielten Ergebnisse auf analoge und homologe Fälle übertragen lassen. In dieser Beziehung liegt ein sehr ausgedehntes Gebiet vor uns, denn wir können auf der einen Seite den Pyridinkern durch einen substituierten Pyridinkern, den Chinolinkern, den Isochinolinkern u. s. w. ersetzen und auf der anderen Seite an Stelle des Benzylchlorides, welches die Einführung der Benzylgruppe in das Pyridin ermöglicht, ein im Benzylkern substituiertes Benzylchlorid, das α- oder β-Naphto-methylchlorid oder ein Chlormethylderivat der Anthrazen-, Phenanthren-, Acenaphten- usw. Reihe verwenden. All diese Verbindungen sind ja in letzter Zeit gerade im Frankfurter Institut in großer Mannigfaltigkeit zugänglich geworden. Ich konnte, wie gesagt, da die Fortsetzung der Arbeit für mich nicht in Frage kam, nur einige der vielen möglichen Fälle herausgreifen und ganz kursorisch bearbeiten.

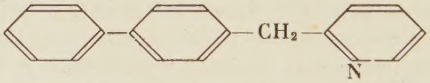
Ich wählte als erstes die Kombination von p-Phenylbenzylchlorid



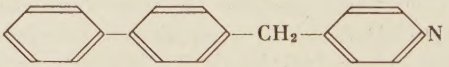
und Pyridin. Wenn man die beiden aufeinander einwirken läßt, dann bildet sich die quartäre Verbindung



die sich mit Kupfer in ein Produkt von tertiär basischem Charakter, vermutlich ein Gemisch von



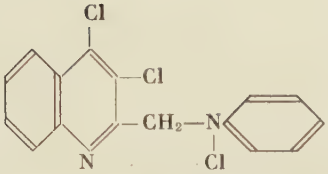
und



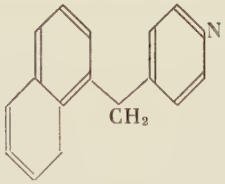
umwandeln läßt, aber die Ausbeute ist so gering, daß mir die Herbeischaffung der nötigen Materialmenge bei der Kürze der Zeit nicht möglich war. Noch weniger ergebnisreich war der Versuch, das kürzlich im hiesigen Institut dargestellte α-Chlormethyl-β, γ-dichlorchinolin[6]) mit Pyridin zu kombinieren. Wohl findet aus beiden die Bildung des quartären Salzes

---

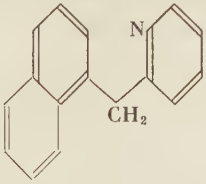
[6]) J. v. Braun, A. Heymons und L. Schnitzspahn, B. 63, 3195 (1930).



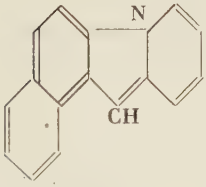
statt, aber bei der Behandlung mit Kupfer bilden sich nur Produkte tiefgreifender Zersetzung. Am erfolgreichsten war ich bei dem Versuch, α-Chlormethylnaphtalin mit Pyridin zu kombinieren. Das aus dem quartären Chlorid mit Kupfer gebildete inhomogene Produkt ließ sich in einen einheitlichen festen und in einen flüssigen Teil zerlegen. Der erste erwies sich beim Dehydrieren resistent, der letztere lieferte ein um 2 H-Atome ärmeres Produkt. Im ersteren haben wir zweifellos die Verbindung



vor uns, im letzteren die isomere α-Verbindung



die zu



umgeformt wird.

Die Untersuchung dieser und der vielen sonst wohl noch zugänglichen Verbindungen vom neuen Indoltypus verspricht zweifellos eine reiche Ausbeute im Gebiete der heterocyclischen Verbindungen, sind doch im vorhergehenden aus eingangs erwähnten Gründen nur einige wenige Seiten im Verhalten der neuen Körper-Klasse studiert worden. Vieles andere, so z. B. die erschöpfende

Hydrierung, für die ein Vorbild in der Hydrierung einfacherer Indolbasen vorliegt, dann die Substitution in der aromatischen Hälfte der neuen Indolverbindungen, die viel versprechende Umwandlung dieser an sich schon gefärbten Verbindungen in Farbstoffe mit weiteren chromophoren Gruppen, das alles harrt der Erledigung. Es erscheint in hohem Grade wahrscheinlich, daß der Ausbau meiner Versuche nach diesen Richtungen sich ohne besondere Schwierigkeiten durchführen lassen wird.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Gemische der Benzylpyridine[1]).

In zwei Ansätzen wurden je 98 g Benzylchlorid mit 72 g Pyridin übergossen und auf dem Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung, die dann nach einigen Minuten unter heftigem Aufsieden in ein rotbraunes Öl überging. Das gebildete quartäre Salz wurde mit 1 g Naturkupfer C versetzt und im Metallbad 5 Stunden auf 250—260° erhitzt. Das dunkle Produkt wurde noch heiß in Wasser gegossen und einige Stunden stehen gelassen, worauf die wässrige Lösung abdekantiert und die Base daraus unter Eiskühlung mit Alkali in Freiheit gesetzt wurde. Der dunkle Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser und verdünnter Salzsäure dreimal ausgezogen. Nach dem Alkalisieren der Auszüge und Vereinigen derselben mit der alkalischen wässrigen Flüssigkeit wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether verdampft. Als Rückstand blieb ein braunes Oel, das bei der Destillation folgende Fraktionen lieferte:

a) Vorlauf: bis 275° 20 g Aether und Pyridin
b) 1. Fraktion: 275—300° 97 g hellgelbes Oel
(α- und γ-Benzylpyridin)
2. Fraktion: 300—350° 24,5 g gelbes Oel
(im wesentlichen Dibenzylpyridine)
c) Rückstand: ca. 20 g braunes, zähes Oel.

[1]) Vgl. Pinkernelle Diss. 1932.

2. Dehydrierung des Gemisches der Benzylpyridine.

Die Dehydrierung des Benzylpyridins wurde in verschiedener Weise versucht. Läßt man das Amingemisch im Stickstoffstrome über zur schwachen Rotglut erhitzten Bleioxyd-Bimsstein streichen, so findet weitgehende Zersetzung statt, und man erhält schwer zu reinigende schwarze harzige Produkte. Im zweiten Versuch wurde nur Bimsstein als Katalysator angewandt und bis zur mittleren Rotglut erhitzt. Auch so trat nur tiefgreifende Zersetzung ein. Schließlich konnte auch beim Arbeiten ohne Katalysator keine wesentliche Ausbeute erzielt werden. Auch hier erfolgte unter Kohlebildung im wesentlichen eine tiefergreifende Zersetzung, und die Ausbeute an Dehydrierungsprodukt war nicht groß. Sie stieg auch nicht, als der Bimsstein weggelassen und das Gemisch durch das leere Glasrohr destilliert wurde. Schließlich stellte sich heraus, daß die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn man über eine etwa 30 cm lange Schicht Kupferspäne leitet, die bei etwa 300° mit Wasserstoff behandelt worden waren, und man eine Temperatur von 580—590° beim Durchleiten wählt. Mit Hilfe eines elektrischen Ofens lassen sich die Bedingungen sehr leicht einhalten. Oberhalb von 600° tritt schon etwas größere Verkohlung ein, unterhalb von 550° ist der Umfang der Dehydrierung ein viel geringerer. Wenn man unter den angeführten Bedingungen im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom das Durchleiten mit einer solchen Geschwindigkeit vornimmt, daß etwa 5 g in der Stunde übergehen und das Destillat in der unten beschriebenen Weise verarbeitet, so erhält man ein dunkles, braunes Oel, welches beim Erkalten halbfest wird und nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol die unten genauer beschriebene Indolverbindung in einheitlicher Form (Schmelzpunkt 175—176°) liefert.

3. Isolierung des α- und γ-Benzylpyridins.

97 g des Gemisches der Benzylpyridine werden mit 150 g Pikrinsäure, welche in 250 ccm kochendem Toluolsprit gelöst werden, so daß die Lösung heiß gesättigt war, versetzt. Das sich zuerst ölig abscheidende Gemisch der Pikrate wurde beim Reiben fest und wurde nach dem Absaugen, Waschen mit Toluolsprit und Trocknen in einer Menge von 225 g erhalten (Schmelzpunkt 118—125°).

Das Gemisch der Pikrate wurde dreimal aus kochendem Toluolsprit und schließlich noch einmal aus Aceton umkristalli-

siert. Es werden 140 g (61% d. Theorie) Pikrat des α-Benzylpyridins vom Schmelzpunkt 136—138° erhalten, die mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbad zersetzt wurden, wobei sich ein braunes Oel abschied, das in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Alkali und Wasser und Trocknen derselben über Kaliumhydroxyd wurde der Aether verjagt und das zurückbleibende gelbe Oel destilliert.

a) Vorlauf: —270° — — — —
b) Hauptlauf: 270—275° 49.7 g gelbes Oel (α-Benzylpyridin)
c) Rückstand: ca. 1,5 g braunes, zähes Oel.

4. Versuch der Dehydrierung des γ-Benzylpyridins.

1,5 g reines γ-Benzylpyridin[2]) wird langsam bei 580—590° über Kupferspäne geleitet und das flüssige Destillat nochmals durch das Rohr strömen lassen, worauf das entstandene braune Oel der Vakuumdestillation (p = 15 mm) unterworfen wird Kp. 151—152°.
Das Pikrat schmilzt bei 138—139° und ergibt mit α-Pikrat einen Mischschmelzpunkt von 122—125°. Der Mischschmelzpunkt mit γ-Pikrat liegt bei 138°.

5. Versuch der Dehydrierung des α-Benzylpyridins.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß das γ-Benzylpyridin nicht dehydrierbar ist und eine Umlagerung des γ-Benzylpyridins in das α-Benzylpyridin nicht in Frage kommt, wurden 5 g α-Base, wie vorher beschrieben, durchs Rohr geleitet. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen, der Aether verjagt und das zurückbleibende braune Oel im Vakuum bei 15 mm destilliert.

a) Vorlauf: —
b) Hauptlauf: 137—160° gelbes Oel, das zum Teil fest wird,
c) Rückstand: braunes Harz.

Das halbfeste Destillat wurde auf Ton abgepreßt, auf dem ein Rückstand von 0,4 g blieb, der von 160—170° schmolz und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 175—176° ergab. Der Ton wurde mit Aether extrahiert, der Aether verdampft, wobei ein Oel in einer Menge von 2,5 g zurückblieb.

---

[2]) Siehe Pinkernelle, Diss. 1932, S. 15.

6. Dehydrierung des α-Benzylpyridins.

Da das α-Benzylpyridin ein festes Dehydrierungsprodukt ergab, wurde nun die zehnfache Menge der Base, wie in 2 geschildert, bei 580—590° durchs Rohr destilliert. Die Dehydrierung wurde im langsamen Stickstoffstrom (1—2 Basen pro Sekunde) vorgenommen. Es bildete sich bald eine gelbbraune, halbfeste Masse, die auf Ton abgepreßt wurde. Der Ton wurde mit Aether extrahiert, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel wiederum durchs Rohr geleitet. Der Prozeß wurde so noch einmal wiederholt. Auf diese Weise wurden erhalten: 7 g, 3,5 g, 2,4 g, 2,3 g, 1,8 g. Im Ganzen wurden 17 g erhalten, was einer Ausbeute von 36% der Theorie entspricht. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ergab die Base einen Schmelzpunkt von 175 bis 176°.

0,0325 g Substanz: 0,1028 g CO_2; 0,0160 g H_2O.
$C_{12}H_9N$ Ber.: 86,19% C; 5,43% H
Gef.: 86,25% C; 5,53% H

Die Base erwies sich als leicht löslich in Benzol und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Ligroin und Methanol.

Derivate: 1. Chlorhydrat: Etwas Substanz wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt, wobei eine gelbgrüne Fällung entstand, die aus Methanol und Aether umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 130—132°.

2. Pikrat: Das Pikrat fiel sofort aus, wenn man die Lösung von 0,1 g Base in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzte. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete gelbe filzige Nadeln. Schmelzpunkt 138° unter Zersetzung.

0,0303 g Substanz: 3,70 ccm N_2, p = 757 mm, t = 24°
$C_{18}H_{12}O_7N_4$ Ber.: N = 14,13%
Gef.: N = 13,98%

3. Platinsalz: 0,1 g wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, wobei das Platinsalz sofort als gelbbrauner Niederschlag ausfällt. Es färbte sich bei 240—260° schwarz und zersetzte sich oberhalb 360°.

0,0642 g Substanz: 0,0166 g Pt.
$C_{24}H_{20}N_2Cl_6Pt$ Ber.: 26,33% Pt.
Gef.: 25,86% Pt.

4. Jodmethylat: 0,1 g Base wurden mit 1—2 ccm Jodmethyl versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach fünf Tagen bildeten sich dunkelgefärbte Kristalle, die sich als reines Jodmethylat erwiesen. Schmelzpunkt 230—231° unter Zersetzung.

0,0181 g Substanz: 4,716 mg AgJ (Carius)
$C_{13}H_{12}NJ$ Ber.: 41,07% J
Gef.: 41,24% J

Aus weiteren 147 g α-Benzylpyridin wurden beim dreimaligen Durchleiten durchs Rohr 35,7 g Base gewonnen.

7. Reduktion der ungesättigten Indolbase mit Natrium und Amylalkohol.

Eigenschaften und Derivate der Tetrahydrobase.

18 g Base wurden mit 500 ccm Amylalkohol versetzt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach und nach wurden 40 g Natrium, die Vierfache der berechneten Menge, in die dunkelgrüne, siedende Lösung eingetragen, wobei sich die Lösung langsam aufhellte. Wenn alles Natrium in Lösung gegangen war, wurde salzsauer gemacht und der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Die erkaltete Lösung wurde unter Kühlung alkalisch gemacht, wobei sich ein dunkelbraunes Oel abschied, das in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen über Kaliumhydroxyd wurde der Aether verjagt und das zurückbleibende dunkelbraune Oel im Hochvakuum bei 0,3 mm Druck destilliert. Es ging von 150—160° über. Bei einer nochmaligen Destillation bei 0,3 mm Druck ging die Substanz bei 152—154° als schwach gelbes Oel über, das sofort zu einer farblosen, kristallinen Masse erstarrte, die bei 54—56° schmolz. Ausbeute: 11,2 g (60% der Theorie). Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ergab die Substanz einen Schmelzpunkt von 56—57°.

0,0333 g Substanz: 0,1029 g CO_2; 0,0236 g H_2O
0,0274 g Substanz: 2,00 ccm N_2; (p=764 mm) (t=23°)
$C_{12}H_{13}N$ Ber.: 84,15% C; 7,65% H; 8,19% N
Gef.: 84,30% C; 7,92% H; 8,46% N

Die Base ist in Aether und Petroläther leicht löslich, in kaltem Alkohol und kaltem Methanol schwer löslich. In verdünnter Salzsäure ist sie sehr schwer löslich und gibt kein Chlorhydrat und kein Pikrat.

Etwas Substanz wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und ein Fichtenspan in die Lösung gebracht, der sofort rot wurde.

Derivate: 1. Platinsalz: Etwas Substanz wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einigen Tropfen Wasser verdünnt.

Bei Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure fällt das Platinsalz als gelber Niederschlag aus und schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung.

2. Jodmethylat: 0,5 g wurden mit 1,25 g (dreifache der berechneten Menge) Jodmethyl in einer kleinen Bombe zusammengebracht und 14 Stunden in der Wasserbadkanone bei 100° erhitzt. Es bildete sich eine dunkelbraune, ölige Masse, die nach einigem Stehen kristallin wurde. Sie wurde aus der Bombe mit Alkohol herausgelöst; nach kurzem Stehen schieden sich aus der Lösung hellbraune Kristalle aus, welche abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute 0,5 g. Schmelzpunkt: 125—127°.

3. Chlormethylat: 0,5 g Jodmethylat wurden mit aus 1 g Silbernitrat frisch bereitetem und gut ausgewaschenem Chlorsilber 15 Minuten geschüttelt. Es wurde von Jodsilber und überschüssigem Chlorsilber abfiltriert und das Wasser im Vakuum auf dem Wasserbade verdampft, wobei ein schwach gelbliches Oel in einer Menge von 0,3 g zurückblieb. Das Oel wurde in Alkohol gelöst und nach Zusatz von trockenem Aether schied sich ein Oel ab, in welchem sich nach zweitägigem Stehen einige farblose Kristalle bildeten. Das Oel wurde noch zweimal in Alkohol gelöst und mit trockenem Aether versetzt, worauf sich das Chlormethylat farblos kristallin abschied. Nach dem Trocknen im Exsiccator schmolz es bei 208—211°. Die Schmelze war violett. Das Chlormethylat war hygroskopisch und färbte sich an der Luft schwach violett.

4. Das dem Chlormethylat entsprechende Platinsalz:

Das Chlormethylat wurde in wenig Wasser gelöst, einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugegeben und mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Platinsalz kam erst nach einiger Zeit als schuppenförmiger, goldgelber Niederschlag zur Abscheidung und ergab einen Schmelzpunkt von 195—197°. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser blieb der Schmelzpunkt derselbe.

0,0324 g Substanz: 0,0470 g CO_2; 0,0136 g H_2O.

$C_{26}H_{32}N_2Cl_6Pt$ Ber.: 39,79% C; 4,62% H.
Gef.: 39,64% C; 4,72% H.

8. Reduktion der ungesättigten Indolbase mit Zinn und Salzsäure, Eigenschaften und Derivate der Hexahydrobase.

3 g ungesättigte Indolbase wurden mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Es entstand bald eine dunkelbraune, klare Lösung, die nach und nach mit 24 g Zinnfolie versetzt wurde. Die Lösung färbte sich bald gelb unter Abscheidung schwarzer, aus dem Zinn stammender Flocken. Nachdem sich alles Zinn gelöst hatte, wurde die Lösung von den Flocken über Glaswolle filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und unter Kühlung alkalisch gemacht. Die alkalische Lösung wurde nochmals mit Wasser verdünnt und dann mit Aether extrahiert. Nachdem ich die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet hatte, wurde der Aether verjagt, wobei ein gelbliches Oel zurückblieb, das erstarrte. Menge 2,8 g. Schmelzpunkt 148—153°. Sintern von 138° an. Da das Reduktionsprodukt noch zum größten Teile unveränderte Indolbase enthielt, wurde es ein zweites Mal mit 24 g Zinn und 80 ccm konzenrierter Salzsäure reduziert und wie oben weiterbehandelt. Nach dem Verdampfen des Aethers verblieben 2,6 g gelbes Oel, die schließlich noch zum dritten Male wie vorher reduziert und aufgearbeitet wurden. Der Aether wurde verjagt, wobei ein gelbes Oel zurückblieb, das im Hochvakuum bei 0,15 mm Druck destilliert wurde und von 102—106° überging. Ausbeute: 2,2 g gelbliches Oel.

0,0326 g Substanz: 0,0997 g CO_2; 0,0258 g H_2O
$C_{12}H_{15}N$ Ber.: 83,18% C; 8,73% H
Gef.: 83,41% C; 8,86% H.

Wie die Analysenwerte zeigen, ist die Hexahydrobase leidlich rein. Offenbar muß sie jedoch noch Spuren einer Verunreinigung enthalten, da sie im Gegensatz zu der bei der Reduktion der Tetrahydrobase mit Zinn und Salzsäure nach Seite 20 erhaltenen, beim Kühlen mit Eis erstarrenden und von 24—26° schmelzenden Hexahydrobase nicht fest wird.

1. Jodmethylat: 0,7 g Base wurden mit 1,2 g Jodmethyl in einer kleinen Bombe 24 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt, wobei sich eine dunkelbraune Masse abschied, die mit absolutem Alkohol aus der Bombe herausgelöst und mit trockenem Aether versetzt wurde. Es schied sich ein auch beim Reiben und Stehen nicht fest werdendes dunkelbraunes Oel ab. Nach dem Abdekantieren der Lösung wird das Oel nochmals in absolutem Alkohol gelöst, mit trockenem Aether versetzt und

dieser Prozeß noch einmal wiederholt. Hiernach wurde das sich wiederum als braunes Oel abscheidende Jodmethylat nach Reiben und längerem Stehen fest. Die Substanz war sehr hygroskopisch und wurde an der Luft sofort ölig, auch noch nach der Reinigung mit Tierkohle und abermals mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Aether. Schmelzpunkt: 136—139°.

0,0895 g Substanz: 0,0667 g AgJ
$C_{13}H_{18}NJ$ Ber.: 40,28% J
Gef.: 40,54% J

2. Chlormethylat: 0,5 g Jodmethylat wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer aus 1 g Silbernitrat frisch bereiteten Chlorsilberaufschlämmung versetzt. Nach dem Filtrieren von Chlor- und Jodsilber und Einengen der Lösung blieb ein farbloses Oel zurück, das auch nach mehrmaligem Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit trockenem Aether nach Reiben und längerem Stehen nicht fest wurde.

3. Das dem Chlormethylat entsprechende Platinsalz:

Das Chlormethylat wurde in einigen Tropfen Wasser gelöst, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und 20%ige Platinchlorwasserstoffsäure zugefügt. Das Platinsalz schied sich als orangegelber Niederschlag ab, der einen Schmelzpunkt von 190° unter Zersetzung ergab.

0,1096 g Substanz: 0,0269 g Pt
$C_{26}H_{36}N_2Cl_6Pt$ Ber.: 24,89% Pt
Gef.: 24,64% Pt.

0,2 g Jodmethylat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm 35%iger Natronlauge versetzt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das in Chloroform aufgenommen und mit trockenem Aether versetzt wurde, wobei ein Oel ausfiel, das auch nach mehrmaligem Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen mit trokkenem Aether nicht fest wurde.

Das Oel wurde in wenig Wasser aufgelöst, mit frisch bereitetem Chlorsilber geschüttelt und das Halogensilber filtriert. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum blieb ein Oel zurück, das mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt einen orangegelben Niederschlag ergab, der bei 190—191° unter Zersetzung schmolz und mit dem, dem Chlormethylat der Hexahydrobase entsprechenden Platinsalz, einen Mischschmelzpunkt von 190—191° unter Zersetzung zeigte. Beide Platinsalze waren also identisch.

0,0387 g Substanz: 0,0569 g CO_2; 0,0154 g H_2O
$C_{26}H_{36}N_2Cl_6Pt$ Ber.: 39,79% C; 4,62% H
Gef.: 40,14% C; 4,45% H.

Das Verhalten des Jodmethylates der Hexahydrobase gegen konzentrierte Natronlauge war ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme des tertiär gebundenen Stickstoffs in der Base.

4. Nitrosoverbindung: 0,3 g Hexahydrobase wurden in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und die eisgekühlte Lösung mit einer ebensolchen von 0,15 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser tropfenweise versetzt, wobei eine Rotfärbung auftrat. Nach einstündigem Stehen in Eis wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, worauf sich eine gelbgrüne Substanz abschied, die in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verjagen des Aethers blieb eine gelbgrüne Substanz zurück, die mit etwas Aether verrieben, filtriert und getrocknet wurde. Schließlich wurde die Substanz nochmals in Alkohol aufgeschlämmt, abgesaugt und getrocknet. Sie ergab einen Schmelzpunkt von 224—227°.

0,0316 g Substanz: 3,90 ccm N_2 (t=23°; p=759 mm)
$C_{12}H_{14}ON_2$ Ber.: 13,86% N
Gef.: 14,20% N.

Die Substanz erwies sich in Alkohol und Aether schwer löslich.

9. Reduktion der Tetrahydrobase mit Zinn und Salzsäure.

6 g Tetrahydrobase wurden in 60 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und nach und nach mit 42 g Zinnfolie (zehnfache der berechneten Menge) reduziert. Im Verlaufe der Reduktion wurden immer einige ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt, sodaß insgesamt 150 ccm Salzsäure benötigt wurden. Die Lösung wurde von ausgeschiedenen schwarzen Flocken über Glaswolle filtriert, mit Wasser verdünnt, unter Eiskühlung alkalisch gemacht und mit Aether extrahiert. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen über Kaliumhydroxyd wurde der Aether verdampft, wobei ein farbloses Oel zurückblieb, das bei einem Druck von p=0,25 mm destilliert wurde und bei 118—120° in einer Menge von 3,8 g überging. Das Oel wurde nach Kühlen mit Eis nach einiger Zeit fest und schmolz bei 24—26°.

Während bei der Reduktion der ungesättigten Indolbase mit Zinn und Salzsäure nach Seite 18 ein Oel erhalten wurde, das infolge einer wahrscheinlich vorhandenen Verunreinigung nicht fest wurde, konnte die Hexahydrobase bei der Reduktion der

Tetrahydrobase mit Zinn und Salzsäure in reiner Form gewonnen werden.

0,0361 g Substanz: 0,1099 g CO_2; 0,0285 g H_2O
$C_{12}H_{15}N$ Ber.: 83,18% C; 8,73% H
Gef.: 83,02% C; 8,83% H.

Die Base ergab in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung versetzt eine rote Färbung. Aus der Lösung konnte ich eine gelbgrüne Substanz isolieren, die sich mit der auf Seite 20 beschriebenen Nitrosoverbindung der Hexahydrobase identisch erwies. Schmelzpunkt: 224—227°.

1. Pikrat: Etwas Substanz wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das goldgelbe Pikrat ab, das bei 132° schmolz.

2. Chlorhydrat: Etwas Base wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt, wobei sich ein Oel abschied, das nach Reiben und Stehen fest wurde und einen Schmelzpunkt von 149—150° ergab.

3. Jodmethylat: 3 g Base wurden mit 7,5 g Jodmethylat (dreifache der berechneten Menge) in einer kleinen Bombe auf dem Wasserbad erhitzt. Es trat bald eine Reaktion unter Rotbraunfärbung des Gemisches ein und langsam schieden sich gelbe Kristalle ab. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das Jodmethylat erkalten lassen, wonach es vollkommen fest war. Es wurde mit trockenem Aether verrieben, filtriert, mit etwas Aether gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Es ist eine schöne kristalline, gelbliche Substanz, die bei 138—140° schmilzt. Ausbeute: 5,2 g.

0,0416 g Substanz: 0,0758 g CO_2; 0,0208 g H_2O
$C_{13}H_{18}NJ$ Ber.: 49,52% C; 5,75% H
Gef.: 49,72% C; 5,60% H.

4. Chlormethylat: 0,3 g Jodmethylat wurden mit einer frisch aus 1 g Silbernitrat bereiteten Chlorsilberaufschlämmung 15 Minuten lang geschüttelt und eine Stunde stehen gelassen. Das Halogensilber wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbade eingeengt, wobei ein farbloses Oel zurückblieb, das in Alkohol gelöst und nach Zusatz von trockenem Aether beim Reiben und Stehen fest wurde. Das Chlormethylat wurde noch dreimal auf diese Art gereinigt, wobei es sich immer wieder als Oel abschied, das aber sehr schnell beim Verreiben fest wurde. Nach dem Trocknen im Exsiccator schmolz es bei 93 bis 95°. Im Gegensatz zu dem auf Seite 19 beschriebenen Chlormethylat der Hexahydrobase, das nach mehrmaligem Umkristal-

lisieren offenbar infolge Spuren einer Verunreinigung nicht fest erhalten werden konnte, lag das oben erhaltene Chlormethylat in reiner Form vor.

5. Das dem Chlormethylat entsprechende Platinsalz:

Das Chlormethylat wurde in wenig Wasser aufgelöst, mit einem Tropfen Salzsäure versetzt und einige Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure zugefügt, worauf das Platinsalz als oranger Niederschlag ausfiel, der filtriert und getrocknet wurde. Schmelzpunkt: 193—194° unter Zersetzung. Eine Mischprobe mit dem Platinsalz von Seite 19 schmilzt bei 190—191°; eine Mischprobe mit dem bei 195—197° schmelzenden, dem Chlormethylat der Tetrahydrobase entsprechenden Platinsalz, zeigte einen Schmelzpunkt von 180—181°.

10. Hofmann'sche Spaltung des Jodmethylats.

4.9 g Jodmethylat wurden in Wasser gelöst, mit der doppelten der berechneten Menge frisch bereiteten Silberoxyds versetzt und geschüttelt. Nach einer halben Stunde wurde filtriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das zurückbleibende schwach gelbliche Oel wurde bei gewöhnlichem Druck in einem Destillierkölbchen kurz erhitzt und danach bei einem Druck von 25 mm zwischen 100—140° überdestilliert. Das Destillat wurde mit etwas Wasser aus dem Kölbchen gelöst und in Aether aufgenommen. Nach dem Waschen der aetherischen Lösung mit etwas Natronlauge und Wasser wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether verjagt, wobei ein gelbes Oel zurückblieb. Es wurde der Hochvakuumdestillation unterworfen (p=0.15 mm) und ging als schwach gelbliches Oel konstant bei 110° über. Die Menge betrug 2 g.

0.0296 g Substanz: 0,0904 g CO_2; 0,0240 g H_2O
0.0286 g Substanz: 1,95 ccm N_2 (t=23°; p=758 mm)
$C_{12}H_{15}N$ Ber.: 83,24% C; 8,76% H; 8,09% N
Gef.: 83,30% C; 9,07% H; 7,84% N.

Das Pikrat ergab einen Schmelzpunkt von 132—135° und war mit dem auf Seite 21 beschriebenen und bei 132° schmelzenden Pikrat der Hexahydrobase identisch.

Das Chlorhydrat schied sich nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether als Oel ab, das auch nach Reiben und längerem Stehen nicht fest wurde, während das Chlorhydrat der Hexahydrosbase nach Seite 21 bei 149—150° schmolz.

Das Jodmethylat zeigte einen Schmelzpunkt von 139—142°. Eine Mischprobe mit dem auf Seite 21 beschriebenen bei 138—140° schmelzenden Jodmethylat der Hexahydrobase schmolz bei 140 bis 142°.

Die Nitrosoverbindung wurde wieder, wie auf Seite 20 beschrieben, dargestellt und ergab einen Schmelzpunkt von 222 bis 225°. Eine Mischprobe mit der früheren bei 224—227° schmelzenden Nitrosoverbindung schmilzt von 221—224°.

0,0287 g Substanz: 3,51 ccm N_2 (t=24°; p=760 mm)
$C_{12}H_{14}ON_2$ Ber.: 13,86% N
Gef.: 14,07% N.

11. Einwirkung von salpetriger Säure auf die Tetrahydrobase.

0,5 g Base wurden in 2 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 2 ccm Wasser verdünnt und zur eisgekühlten Lösung eine ebenfalls gekühlte von 0,3 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser hinzugefügt. Nach Zugabe einiger Tropfen Lösung trat nach kurzem Stehen eine Braunfärbung auf, bis sich schließlich nach einigen Minuten eine dunkle Masse abschied.

Eine abermalige Nitrosierung von 0.2 g Base ergab wiederum dieselbe dunkle Abscheidung. Die Substanz schmolz noch nicht bei 350°.

Beim Versuch mit einer Menge von ca. 0.01—0,02 g schied sich dagegen eine schöne ziegelrote Substanz ab. Es wurden so siebenmal Mengen von ca. 0,01—0,02 g nitrosiert. Dabei trat sofort Rotfärbung auf, und nach einigen Minuten schied sich der rote Stoff ab, der aber ebenfalls noch nicht bei 350° schmolz.

0,0311 g Substanz: 0,0590 g CO_2; 0,0133 g H_2O
0,0353 g Substanz: 4,94 ccm N_2 (t=27°; p=757 mm)
$C_{12}H_{12}O_2N_3Cl$ Ber.: 54,24% C; 4,55% H; 15,82% N
Gef.: 51,75% C; 4,79% H; 16,23% N.

12. p-Phenylbenzylchlorid und Pyridin.

Darstellung des p-Phenylbenzylchlorids[3]).

In einem Dreihalskolben wurden 154 g frisch destilliertes Diphenyl (1 Mol) in 50 ccm Dioxan aufgenommen, mit 800 g Formalin (790 g = 10 Mol) versetzt und unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas und Erwärmen auf dem Wasserbade turbiniert. Das anfangs farblose Gemisch wurde langsam gelbbraun. Nach insge-

[3]) Verfahren der I. G. Farbenindustrie.

samt 19 Stunden ließ ich das Reaktionsgemisch abkühlen und goß es in Wasser, rührte energisch um und nahm das abgeschiedene braune Oel durch mehrmaliges Ausschütteln in Aether auf. Die ätherische Lösung wurde je zweimal mit verdünnter Salzsäure, verdünntem Ammoniak und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdampfen des Aethers blieb ein braunes Oel zurück, das bei der Destillation im Hochvakuum (p=0,15 mm) folgende Fraktionen lieferte:

a) — 125° 76,4 g farbloses, beim Erkalten langsam erstarrendes Oel, das halogenfrei ist und bei 70—71° schmilzt (Diphenyl).
b) 125—180° 59,5 g. Hauptmenge von 128—130°, farbloses Oel. 176—180° schwach gelbes Oel, das fest wird.
c) Rückstand: ca. 2—3 g braune, harzige Masse.

Die bei 125—180° übergehende Fraktion wurde nochmals im Hochvakuum (p=0,15 mm) destilliert.

a) 100—125° 17 g farbloses Oel, das langsam fest wird, halogenfrei ist und bei 70—71° schmilzt (Diphenyl).
b) 120—135° 31,5 g, Hauptmenge von 128—130° farbloses Oel, das beim Stehen erstarrt und von 31—36° schmilzt. Es ist halogenhaltig.
c) Rückstand: ca. 5 g braune Masse.

Beim nachfolgend beschriebenen Umsatz von 8 g des Oeles der Fraktion b mit Pyridin wurden 3 g festes Produkt zurückgewonnen, das halogenfrei war und bei 70—71° schmolz. Es stellte also nicht angegriffenes Diphenyl dar. Somit waren in 31,5 g Oel der Fraktion b 19,7 g (= 10% der Theorie) p-Phenylbenzylchlorid enthalten.

Umsetzung des p-Phenylbenzylchlorids mit Pyridin.

8 g p-Phenylbenzylchlorid wurden mit 4 g trockenem Pyridin vermischt. Nach drei Minuten trat eine Reaktion ein unter Abscheidung eines farblosen Kristallbreies, der nach weiteren drei Minuten sich verfestigte. Das quartäre Salz wurde in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Ausbeute betrug 4,5 g. Schmelzpunkt: 225—227°.

0,0308 g Substanz: 1,37 ccm N_2 (t=23°; p=750 mm)
$C_{18}H_{16}NCl$ Ber.: 4,97% N
Gef.: 5,06% N.

4,2 g quartäres Salz wurden mit 0,2 g Naturkupfer C versetzt und im Metallbad am Steigrohr fünf Stunden auf 250—260° erhitzt, wobei sich eine braune Masse bildete, die noch heiß in

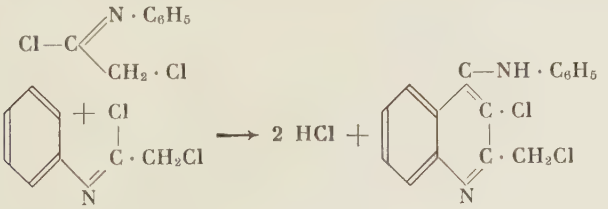
Wasser gegossen wurde. Die wäßrige Lösung wurde nach längerem Stehen filtriert und unter Kühlung alkalisch gemacht, wobei sich ein braunes Oel abschied. Der dunkelbraune zähe Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst und dreimal mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogen; die Auszüge wurden alkalisiert und gemeinsam mit dem alkalischen Filtrat mit Aether extrahiert. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen über Kaliumcarbonat wurde der Aether verdampft, wobei ein braunes Oel zurückblieb, das bei einem Druck von 0,2 mm bei 172—180° in einer Menge von 0,5 g als schwach gelbes, sofort erstarrendes Oel überging. Die Substanz sinterte von 60° an und schmolz von 64—66°. Als Rückstand blieb ein braunes Harz von ca. 0,2 g. Die Base erwies sich in Alkohol, Aether, Petroläther und Benzol leicht löslich.

0,0311 g Substanz: 1,60 ccm N_2 (t=22°; p=757 mm)
$C_{18}H_{15}N$ Ber.: 5,71% N
Gef.: 5,92% N.

Pikrat: Etwas Substanz wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Es schied sich ein Oel ab, das nach dem Abdekantieren der Lösung, mit einigen Tropfen Alkohol verrieben, fest wurde. Das Pikrat sinterte von 128° ab und schmolz bei 142—145°.

13. α-Chlormethyl-β, γ-dichlorchinolin und Pyridin.

Wie J. v. Braun, A. Heymons und L. Schnitzspahn[4]) feststellten, wandeln sich die vom Chloracetanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ ableitbaren Imidchloride $C_6H_5 \cdot N{:}C(Cl) \cdot CH_2Cl$ unter zweimaligem Austritt von Chlorwasserstoff sehr leicht in Chinoline um.



[4]) J. v. Braun, A. Heymons und L. Schnitzspahn, B. **63**, 3195, (1930).

Unter dem Einfluß von wässriger Salzsäure läßt sich dann der Rest — NH · C_6H_5 abspalten und durch Cl ersetzen.

2 g α-Chlormethyl-β, γ-dichlorchinolin wurden mit Pyridin übergossen und am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt, wobei keine Umsetzung erfolgte. Nach Zusatz von Alkohol ging die Substanz in Lösung, worauf das Gemisch noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Beim Erkalten schied sich ein farbloser Kristallbrei aus, der abgesaugt und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 2,4 g. Die Substanz ergab einen Schmelzpunkt von 254—255°, der sich auch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Aether nicht änderte.

0,0314 g Substanz: 2,40 ccm N_2 (t=21°; p=752 mm)
0,1063 g Substanz: 0,1398 g AgCl
$C_{15}H_{11}N_2Cl_3$ Ber.: 8,60% N; 32,72% Cl
Gef.: 8,78% N; 32,54% Cl.

Das quartäre Salz wurde mit etwas Naturkupfer C versetzt und am Steigrohr im Metallbad auf 250—260° erhitzt, wobei sich sehr bald eine dunkle Masse abschied, die dreimal mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde. Der dunkle Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mehrmals mit Wasser und verdünnter Salzsäure extrahiert; sämtliche Auszüge wurden alkalisiert, wobei eine Abscheidung der Base nicht eintrat. Beim Versuch der Umlagerung mit Kupfer zersetzte sich also das quartäre Salz vollkommen.

14. α-Chlormethylnaphtalin und Pyridin.

Darstellung des α-Chlormethylnaphtalins[5]).

In zwei Ansätzen wurden im Dreihalskolben je 250 g Naphtalin mit 1000 g konzentrierter Salzsäure und 200 g Formalin (1,3 Mol Formalin auf 1 Mol Naphtalin) versetzt und unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas und Erwärmen auf dem Wasserbade turbiniert. Das farblose Gemisch wurde langsam braun. Nach 10 Stunden wurde das Reaktionsgemisch sich abkühlen lassen und in Wasser gegossen, wobei sich ein braunes Oel abschied, das in Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein braunes Oel zurück, das im Vakuum (p=10 mm) destilliert wurde.

---

[5]) Verfahren der I. G. Farbenindustrie.

a) 95—140° Hauptmenge: 98—102° (Naphtalin)
b) 140—170° Hauptmenge: 148—151°, farbloses Oel (α-Chlormethylnaphtalin)
Menge: 496 g (72% der Theorie)
c) 170—220° Hauptmenge: 200—204°, farbloses Oel, das erstarrt (Dichlormethylnaphtalin).
Menge: 60 g.
d) Rückstand: dunkelbraune harzige Masse, ca. 40 g.

In 7 Ansätzen wurden je 70 g α-Chlormethylnaphtalin mit je 40 g trockenem Pyridin übergossen und das Gemisch am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Die rotbraune Masse verdichtete sich rasch und verfestigte sich schließlich nach einigem Stehen. Zu jedem Ansatz wurden 0,6 g Naturkupfer C zugesetzt. Nach fünfstündigem Erhitzen auf 250—260° wurde die schließlich tief dunkelbraune Masse noch heiß in Wasser gegossen und einige Zeit stehen gelassen. Die wässrige Lösung wurde filtriert und alkalisch gemacht, wobei sich ein braunes Oel abschied. Der zähe dunkle Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogen, worauf die Auszüge alkalisiert und mit dem schon alkalischen Filtrat vereinigt wurden. Das abgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein braunes Oel zurück, das der Vakuumdestillation (p=10 mm) unterworfen wurde.

a) Vorlauf: —200° 2 g Pyridin
b) Hauptlauf: 210—212° 19 g gelbes Oel
c) Rückstand: braunes, zähes Oel, ca. 10 g.

Aus den 7 Ansätzen wurden insgesamt 134,7 g Umsetzungsprodukt erhalten. Es stellte ein gelbes, schwach fluoreszierendes Oel dar, das beim Einstellen in Eis erstarrte, bei Zimmertemperatur aber sich restlos verflüssigte.

0,0377 g Substanz: 0,8245 g CO_2; 0,0205 g H_2O
$C_{10}H_{13}N$ Ber.: 87,63% C; 5,98% H
Gef.: 87,90% C; 6,09% H.

Die nicht einheitliche Natur der Base, die aus dem nicht restlosen Kristallisieren in Eis hervorgeht, macht sich auch beim Pikrat bemerkbar. Es fällt in Aether als rasch kristallisierendes Oel aus, das in Alkohol schwer löslich ist und nach der Kristallisation unter Zusatz von Benzol bei 145—150° schmilzt.

Um das Basengemisch in die Bestandteile zu trennen, wurde es längere Zeit im Eisschrank gelassen und die gebildete

halbfeste Masse auf Ton gebracht. Der zerkleinerte Ton wurde mit Aether extrahiert und der Aether verdampft, wobei ein gelbes Oel zurückblieb, das wiederum längere Zeit im Eisschrank gekühlt wurde. Die gebildete halbfeste Masse wurde wieder auf Ton abgepreßt und der Prozeß noch einmal wie vorher wiederholt. So wurden aus insgesamt 134,7 g halböligem Basengemisch 47,6 g (35,4%) festes und 85,4 g (64%) öliges Produkt erhalten. Der feste Teil, der von 59° an sintert und bei 69—71° schmilzt, ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther schwer löslich. Die Substanz wurde aus Petroläther umkristallisiert und schmolz dann bei 76—78°. Die Menge betrug 35,6 g.

0.0324 g Substanz: 0,1036 g CO_2; 0,0211 g H_2O

$C_{16}H_{13}N$ Ber.: 87,63% C; 5,98% H

Gef.: 87,21% C; 5,79% H.

Pikrat der festen Base. Etwas Substanz wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt, wobei sich das Pikrat gelb abschied. Es schmolz bei 173—175°.

Chlorhydrat der festen Base. Etwas Substanz wurde in Aether gelöst und ätherische Salzsäure zugefügt. Das Chlorhydrat schied sich farblos ab und zeigte einen Schmelzpunkt von 199—201°.

Im Gegensatz zur festen Base war das flüssige Isomere, wie sich aus der Untersuchung der Salze ergab, noch nicht einheitlich.

Dehydrierungsversuch der festen Base.

1.8 g feste Base wurden bei 580—590° über Kupferspäne in 30 Minuten durchs Rohr geleitet. Das Destillat war ein dunkelbraunes Oel, das ich nochmals durchs Rohr strömen ließ, wobei sich wiederum ein dunkelbraunes Oel bildete.

Pikrat: Etwas Oel wurde in Aether aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt, worauf sich das gelbe Pikrat abschied, das bei 170—172° schmolz. Es ergab mit dem Pikrat der festen Base einen Mischschmelzpunkt von 171—173°.

Dehydrierung der öligen Base.

1,1 g ölige Base wurden, wie oben, durchs Rohr strömen lassen. Das Destillat, welches eine dunkelbraune halbfeste Masse war, wurde mit Aether verrieben und filtriert, wobei ein braunes Pulver in einer Menge von 0,1 g zurückblieb. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz die gelbbraune Substanz bei 219—221°.

3,980 mg Substanz: 12,93 mg CO_2; 1,83 mg H_2O

$C_{16}H_{11}N$ Ber.: 88,44% C; 5,10% H

Gef.: 88,60% C; 5,14% H.

Es wurden noch 34 g ölige Base durchs Rohr geleitet und das zutage tretende halbfeste Destillat auf Ton abgepreßt, auf welchem 4 g braunes Produkt zurückblieben. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol blieb eine Menge von 3,2 g. Schmelzpunkt 219—221°.

Die Base war in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leichter löslich.

Pikrat: Etwas Substanz wurde in Benzol gelöst und mit ätherischer Pikrinsäure das gelbe Pikrat gefällt, das bei 128° unter Zersetzung schmolz.

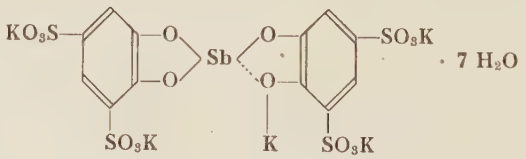
Chlorhydrat: Etwas Substanz wurde in Benzol gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt, wobei das graue, kristalline Chlorhydrat sich abschied, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Aether einen Schmelzpunkt von 83—85° besaß.

Die Dehydrierungsversuche haben gezeigt, daß in der festen Base das γ-Naphtomethylpyridin vorliegt, während die flüssige im wesentlichen aus der α-Verbindung bestehen muß. Die erstere wird nämlich nicht dehydriert, die letztere erleidet eine Dehydrierung.

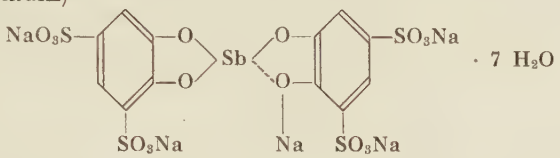
II. Teil:

Umsetzungen von Chloriden des Arsens, Antimons und Phosphors mit Thiophenolderivaten.

Schon in früheren Jahrhunderten wurde das Antimon als Heilmittel in Form des Brechweinsteins angewandt. Er ist eines der wenigen Antimonheilmittel, die noch heute ihre Bedeutung haben, da der Brechweinstein das einzige in Wasser ohne Zersetzung lösliche Antimonpräparat ist. Infolgedessen war derselbe das einzige Antimonpräparat, das für die medizinische Anforderung nach einem genau dosierbaren, gut resorbierbaren gelösten Antimonpräparat zu Injektionen verwendbar war. Mit dem Brechweinstein sind fundamentale therapeutische Entdeckungen in der Tropenmedizin gemacht worden, so z. B. die Beeinflußbarkeit der menschlichen und tierischen Trypanosen, weiterhin die Heilbarkeit der Haut-Leishmaniosis sowie einiger anderer Tropenkrankheiten. Trotz seiner guten Wirkung wurde der Ruf nach einem besseren Heilmittel von der Tropenmedizin immer lauter, da auch die schädigenden Wirkungen des Brechweinsteins nicht zu verkennen waren. Wie im Brechweinstein das Antimon mit der Weinsäure durch Komplexbildung in eine lösliche Form gebracht wurde, so wurde in neuerer Zeit das Brenzcatechin als Komplexbildner gewählt und zur Löslichmachung die Sulfosäuregruppe eingeführt. Mit der Brenzcatechindisulfosäure bezw. ihrem Kaliumsalz bildet Antimonoxyd unter Mitwirkung von Kalilauge ein sehr starkes inneres Komplexsalz, das aber durch die leicht eintretende Ionendissoziation bei Injektionen zu schädigenden Nebenwirkungen durch die Antimon-Ionen führt. Unter dem Namen Antimosan



kam ein Präparat in den Handel, das bei weitem nicht mehr die schädigenden Nebenwirkungen des Brechweinsteins besaß, jedoch nicht frei von solchen war. Als eine Hauptquelle der Nebenwirkungen wurde im Antimosan das Kalium erkannt und als dieses durch das Natrium ersetzt wurde, hatte man in dem Neo-Antimosan (Fuadin)



das Mittel, das die schädigenden Nebenwirkungen fast gänzlich ausschloß.

Außer dem Weg der Komplexbildung, der, wie eben geschildert, vom Brechweinstein zum Neo-Antimosan führte, gibt es zwei weitere wichtige, beim Antimon angewandte arzneimittelsynthetische Methoden, die Oxydation zum fünfwertigen Antimon und die unmittelbare Bindung des Antimons an Kohlenstoff.

Die neuere Forschung hat die erhebliche Herabsetzung der Giftigkeit des Antimons durch die Ueberführung in die fünfwertige Oxydationsstufe bestätigt bezw. neu aufgefunden. Der Grund für die geringere Giftigkeit des fünfwertigen Antimons ist vielleicht zum Teil darin zu suchen, daß es stärker komplex ist als die dreiwertige Stufe, sodaß die Ionendissoziation unter Abspaltung von Antimon-Ionen eine geringere ist. Praktische Anwendung haben so z. B. Stibenyl (p-Acetyl-amino-phenyl-stibinsaures Natrium)

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SbO_3\,H\,Na$$

und ähnliche Verbindungen wie Stibosan und Neostibosan gefunden.

Ausgehend von der Ueberlegung, daß einerseits Antimonverbindungen, andererseits Schwefel, teils elementar, teils in chemischer Bindung, zur Heilung von Hautkrankheiten Verwendung finden, versuchte R. Klement gemeinsam mit R. Reuber[1]) durch Verknüpfung dieser beiden Elemente in den Sulfosäuren zu therapeutisch verwendbaren Stoffen zu kommen. Es wurden die bis dahin unbekannten Ester von Sulfosäuren des Arsens und Antimons

$$As(SR)_3 \text{ bezw. } Sb(SR)_3$$

[1]) R. Klement und R. Reuber, B. **68**, 1761 (1935).

von R. Klement und R. Reuber dargestellt. Die Ester des Antimons hatten jedoch den Nachteil, daß sie sich in Wasser zersetzten unter Bildung von Antimonoxyd und des betreffenden Mercaptans. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit Versuche unternommen, zu beständigen Verbindungen zu gelangen. Z. B. sollte versucht werden, einige dieser Ester am Arsen und Antimon zu halogenieren, um aus den so gewonnenen Halogenverbindungen durch Umsetzung mit den entsprechenden Natriummerkaptiden die „Orthoverbindungen" von der allgemeinen Formel

$$Me(SR)_5$$

darzustellen. Derartige Verbindungen von den Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems, Kohlenstoff, Silizium, Germanium und Zinn wurden von H. J. Backer und Mitarbeiter[2]) dargestellt und „radiäre" Ester genannt. Weiterhin bestand die Absicht, die oben genannten Halogenderivate mit Aminen, substituierten Aminen und anderen Verbindungen umzusetzen, um so zu Amino-, substituierten Amino-Verbindungen und anderen Derivaten zu gelangen.

Es wurden Sulfarsenigsäure-p-tolylester $(CH_3 \cdot C_6H_4S)_3As$ und Sulfantimonigsäure-p-tolylester $(CH_3 \cdot C_6H_4S)_3Sb$ mit Chlor bezw. mit Brom behandelt nach der Gleichung:

$$Me(SR)_3 + X_2 = (RS)_3MeX_2 \quad (Me{=}As, Sb;\ X{=}Cl, Br.)$$

Chlor wurde in die eisgekühlte Lösung der Stoffe in Schwefelkohlenstoff bis zur berechneten Gewichtszunahme eingeleitet und Brom in eiskalter Schwefelkohlenstofflösung langsam zufließen lassen. In der Nähe des Chloreinleitungsrohres bezw. an der Eintropfstelle der Bromlösung trat eine auffallende Braunfärbung auf, die aber augenblicklich beim Umschütteln verschwand, und deren Ursache nicht aufgeklärt werden konnte. In mannigfachen Versuchen unter abgeänderten Bedingungen wurde festgestellt, daß die Sulfosäure-ester der dreiwertigen Elemente kein Halogen anlagerten, sondern daß sie zerstört wurden unter Bildung des betreffenden Metall-(III)-halogenides und pp'-Ditolyl-disulfid, z. B. nach der Gleichung:

$$2\ As(SR)_3 + 3\ Cl_2 = 2\ AsCl_3 + 3\ R\text{-}S\text{-}S\text{-}R.$$

Infolge der überaus leichten Oxydierbarkeit der Sulfhydrylgruppe greift das Halogen zuerst an dieser Stelle des Moleküls an. Da ferner die Halogenverbindungen der Elemente der fünften Gruppe

---

[2]) H. J. Backer und Mitarbeiter Rec. trav. chim. Pays-Bas **51**, 1205 (1932); **52**, 912, 923 1039, (1933); **53**, 1101 (1934); **54**, 607 (1935).

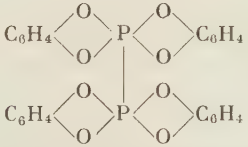
in deren fünfwertigem Zustande einesteils ganz unbeständig, andernteils, wenn sie bekannt sind, verhältnismäßig leicht in freies Halogen und das Halogenid des dreiwertigen Elementes zerfallen, so ist es aussichtslos, die Darstellung halogenierter Sulfosäure-ester des Arsens und Antimons weiter zu verfolgen, zumal A. Michaelis und G. L. Linke[3]) schon früher gefunden hatten, daß Sulfophosphorigsäure-phenylester $P(SC_6H_5)_3$ beim Chlorieren in entsprechender Weise zerlegt wird.

Es wurde nunmehr versucht, die „ortho"-Ester unmittelbar aus den bekannten Pentahalogeniden darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Antimon-(V)-chlorid mit Natriummercaptid umgesetzt, und zwar wurde 1 Mol Antimon-(V)-chlorid mit 5 Mol Natrium-p-thiokresolat in üblicher Weise zur Reaktion gebracht. Es bildete sich nicht die „ortho"-Verbindung, sondern es wurde entsprechend der Eigenschaft des Antimon-(V)-chlorides, leicht Chlor abzugeben und in Antimon-(III)-chlorid überzugehen, zunächst durch das Chlor ein Teil des Natrium-p-thiokresolates zu pp'-Ditolyl-disulfid oxydiert, während das Antimon-(III)-chlorid sich mit dem übrigen Natrium-p-thiokresolat in bekannter Weise zum Sulfantimonigsäure-p-tolylester umsetzte. Die Reaktion läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$SbCl_5 + 2\,NaSR = SbCl_3 + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2\,NaCl$$
$$SbCl_3 + 3\,NaSR = Sb(SR)_3 + 3\,NaCl$$

$$SbCl_5 + 5\,NaSR = Sb(SR)_3 + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 5\,NaCl$$

Da Arsen-(V)-chlorid nicht darstellbar ist, wurde zur Gewinnung von „ortho"-Estern der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems zu dem nächsten Homologen, dem Phosphor, übergegangen. Von diesem Element ist von L. Anschütz und W. Broeker[4]) ein Sauerstoff-„ortho"-Ester des Brenzcatechins (?)



und der Orthophosphorsäure-pentaphenylester $P(OC_6H_5)_5$ dargestellt worden. Der letztere wurde durch Kondensation von Triphenoxyl-phosphor-dichlorid $(C_6H_5O)_3PCl_2$[5]) und Phenol er-

[3]) A. Michaelis und G. L. Linke, B. **40**, 3422 (1907).
[4]) L. Anschütz und W. Broeker, B. **59**, 2848 (1926).
[5]) W. Autenrieth und A. Geyer, B. **41**, 151 (1908).

halten. Vom Arsen und Antimon sind, soviel feststellbar, derartige Verbindungen nicht bekannt. Es wurde nun versucht, ob die Sulfo-orthoester des Phosphors darstellbar sind. Dies erschien aussichtsreich, da Phosphorpentachlorid wesentlich beständiger als Antimon-(V)-chlorid ist. Es ist aber nicht sicher erwiesen, ob der Phosphor tatsächlich fünfwertig auftritt, oder ob Phosphorpentachlorid eine Additionsverbindung von Chlor an Phosphor-(III)-chlorid ist[6]), oder ob die Bindung zweier Chloratome eine andere ist als die der übrigen drei[7]). Wenn diese Annahmen zutreffen, so ist es zu erwarten, daß die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Natriummercaptiden genau wie beim Antimon-(V)-chlorid verläuft. Es wurde dann auch bei der Reaktion von Phosphor-(V)-chlorid mit Natrium-p-thiokresolat nicht der Sulfoortho-ester $P(SC_6H_4CH_3)_5$ erhalten, sondern unter verschieden gewählten Bedingungen in verschiedenen Ansätzen ein Stoff von der Summenformel $P(SC_6H_4CH_3)_3$ (I)[8]) (s. S. 38), gewonnen, dessen Phosphorgehalt dem Phosphorigsäure-tolylester genau entsprach, und dessen Schmelzpunkt bei 135—137° lag. Da der nach dem Verfahren von R. Klement und R. Reuber aus Phosphor-(III)-chlorid und Natrium-p-thiokresolat in glatter Reaktion entstehende Phosphorigsäure-p-tolylester $P(SC_6H_4CH_3)_3$ (II) den Schmelzpunkt 60—63° zeigt, und sich auch in der Kristallform von dem obigen Stoff unterscheidet, sollte die Natur des oben aus Phosphor-(V)-chlorid entstandenen Esters aufgeklärt werden. Da die Werte für Schwefel bei den beiden Verbindungen $P(SC_6H_4CH_3)_5$ und $P(SC_6H_4CH_3)_3$ sehr nahe zusammenliegen (24,04% bezw. 24,80%), kann durch eine Schwefelbestimmung keine Klarheit geschaffen werden. Eine CH-Bestimmung lieferte ebenfalls keine brauchbaren Werte, da die Substanz nur sehr schwer und nicht ohne Rückstand verbrannte. Aus den verschiedenen Schmelzpunkten war ersichtlich, daß die beiden Stoffe nicht identisch sein konnten. Um den Widerspruch zwischen den verschiedenen Schmelzpunkten und den gleichen analytischen Werten zu beseitigen, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung des aus Phosphorpentachlorid dargestellten Stoffes nach Rast ausgeführt, die den Wert 391 ergab. Dieser Wert stimmt aber wiederum mit dem für Phosphorigsäure-p-tolylester geltenden Molgewicht 400 überein.

---

[6]) H. Remy, Lehrbuch d. anorg. Chemie, I. Band, S. 499 (1931).
[7]) E. B. R. Prideaux, Chem. and Ind. **42**, 672 (1923); S. Sugden, J. chem. Soc. London. **1927**, 1173; (zitiert nach W. Klemm, Magnetochemie, S. 181 (1936)).
[8]) Die Zahlen beziehen sich auf den Versuchsteil.

Da durch diese Untersuchungen die Widersprüche nicht aufgeklärt waren, wurden zum Vergleich ganz entsprechend Phosphor-(V)-chlorid und Phosphor-(III)-chlorid mit Natriumthiophenolat umgesetzt. In beiden Fällen entstand der Sulfophosphorigsäurephenylester $P(SC_6H_5)_3$ als farbloser, kristalliner Stoff vom Schmelzpunkt 65—67° [9]). Da bei der Umsetzung von Natriumthiophenolat mit den beiden Phosphorhalogeniden jedesmal die gleiche Verbindung entsteht, bleibt das in mehreren Ansätzen geprüfte Verhalten des Natriumthiokresolates ungeklärt. Es steht fest, daß auch Phosphor-(V)-chlorid zunächst oxydierend wirkt entsprechend wie Antimon-(V)-chlorid, sodaß eine Verbindung $P(SR)_3$ entsteht. Vielleicht tritt im Falle des Natriumthiokresolates unter dem Einflusse des Phosphor-pentachlorids eine Polymerisation zu $(P(SR)_3)_n$ ein, wodurch der höhere Schmelzpunkt erklärt wird. Bei der Lösung des Stoffes in Campher zur Molekulargewichtsbestimmung könnte Dissoziation eintreten, sodaß das einfache Molekulargewicht gefunden wird.

Um die eigenartigen Verhältnisse beim Phosphor weiter zu studieren, wurde ferner Natrium-p-methyl-benzylmercaptid $CH_3 \cdot C_6H_4CH_2\,SNa$ mit Phosphor-(V)-chlorid und Phosphor-(III)-chlorid umgesetzt. Die Versuche waren jedoch vergeblich, da in beiden Fällen ein Oel erhalten wurde, das auch nach monatelangem Stehen nicht fest wurde und nicht gereinigt werden konnte[10]).

Weiterhin wurde versucht, durch Behandlung von Sulfophosphorigsäure-p-tolylester mit Schwefel den Sulfophosphorsäure-p-tolylester $S{=}P\,(SC_6H_4CH_3)_3$ darzustellen, was trotz mehrfacher Versuche im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des Arsens und Antimons nicht gelang. Die Verbindung wurde jedoch leicht aus Phosphor-sulfochlorid und Natrium-p-thiokresolat (III) erhalten.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Sulfosäureester des Phosphors ein von dem der entsprechenden Verbindungen des Arsens und Antimons weitgehend abweichendes Verhalten zeigen, das noch ungeklärt ist und späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß. Ferner zeigt es sich, daß es unmöglich ist, Ester der „ortho"-Sulfosäuren des Phosphors, Arsens und Antimons darzustellen. Wie schon oben erwähnt, greift das Halogen

---

[9]) F. P. nach A. Michaelis und G. L. Linke, a. a. O. 76—77°.

[10]) Vgl. das analoge Verhalten des $As(SCH_2C_6H_4CH_3)_3$, R. Klement und R. Reuber, a. a. O.

auf Grund der leichten Oxydierbarkeit der Sulfhydrylgruppe zuerst an dieser Stelle an und oxydiert sie zum Disulfid, während der fünfwertige Phosphor in den dreiwertigen Phosphor übergeht und dieser dann in der üblichen Weise reagiert.

Nachdem es sich als unmöglich erwiesen hatte, von den bekannten Sulfosäureestern ausgehend zu deren Derivaten zu gelangen, wurde versucht Verbindungen darzustellen, die die Aminogruppe bezw. die Carboxylgruppe im aromatischen Rest enthalten. Zu diesem Zwecke wurde p-Aminothiophenol bezw. Thiosalicylsäure mit Arsen-III-chlorid und Antimon-III-chlorid umgesetzt. Da Reaktionen von Arsen-III-chlorid und Antimon-III-chlorid mit p-Aminothiophenol keine einheitlichen Stoffe lieferten, wurde die Aminogruppe durch die Acetylgruppe geschützt und freies Acetaminothiophenol für die Umsetzungen verwandt. So wurden die Verbindungen

$As(SC_6H_4NH\,CO\,CH_3)_3$ (IV) und $Sb(SC_6H_4NH\,CO\,CH_3)_3$ (V)

in Form gelblichweißer, kristalliner Stoffe erhalten, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol nur sehr schwer löslich sind. Von den früher von R. Klement und R. Reuber dargestellten wasserempfindlichen Sulfosäureestern unterscheiden sie sich jedoch wesentlich insofern, als sie in Wasser völlig beständig sind.

Bei der Umsetzung von freier Thiosalicylsäure mit Arsen-III-chlorid ließ sich die Verbindung

$$As(SC_6H_4 \cdot COOH)_3 \quad (VI)$$

sehr leicht erhalten, dagegen war es nicht möglich, die entsprechende Antimonverbindung

$$Sb(SC_6H_4 \cdot COOH)_3$$

auf diese Weise herzustellen. Es bildeten sich nur die einfach und zweifach substituierten Verbindungen des Antimon-III-chlorides

$Cl_2Sb \cdot SC_6H_4 \cdot COOH$ (VII) und $Cl \cdot Sb(SC_6H_4 \cdot COOH)_2$ (VIII)

Es wurde versucht, das dritte Chloratom auf andere Art zu substituieren. Es reagierte jedoch weder mit Natriumthiophenolat, noch mit Propan-dithiolnatrium, noch mit Natrium-dithioresorcinat. Welche Gründe für dieses abweichende Verhalten des dritten Chloratoms in der Verbindung $Cl \cdot Sb(SC_6H_4COOH)_2$ maßgebend sind, kann aus dem bisher vorliegenden Untersuchungsmaterial nicht entschieden werden.

Die Prüfung der Präparate auf ihre chemotherapeutische Wirksamkeit wurde in der Chemotherapeutischen Abteilung der

I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, von Herrn Dr. R. Schnitzer durchgeführt, wofür ich bestens danke. Es wurden untersucht die Verbindungen Arsen-tri-(mercaptoacetanilid), Antimon-tri-(mercaptoacetanilid) und Arsen-tri-(mercaptobenzoesäure) (s. S. 36) (im Versuchsteil mit IV, V und VI bezeichnet). Die Prüfung bei verschiedenen Trypanosomenarten im Mäuseversuch ergab, daß beide Arsenverbindungen (IV und VI) sehr giftig sind und sich nur insofern unterscheiden, als Verbindung IV gar keine therapeutischen Eigenschaften besitzt, während VI eine nur schwach angedeutete Wirkung bei Nagana aufweist. Antimon-tri-(mercaptoacetanilid) V ist weniger giftig als Brechweinstein, aber von ähnlicher Wirkung. Das Präparat zeigt die bei Antimonverbindungen nicht seltene Wirkung auf Congolense. Es ist giftiger als Antimosan, bleibt aber in der Wirkung dahinter zurück. Bei der Leishmania-Infektion des Hamsters war V unwirksam.

Experimenteller Teil.

Versuche der Halogenierung von Sulfarsenigsäure-p-tolylester und Sulfantimonigsäure-p-tolylester.

Sulfarsenigsäure-p-tolylester und Chlor.

10 g Sulfarsenigsäure-p-tolylester wurden in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt und trockenes Chlor bis zur berechneten Gewichtszunahme von 1,6 g eingeleitet, wobei an der Einleitungsstelle eine Braunfärbung auftrat. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Vakuum verdampft, worauf ein gelbliches Oel zurückblieb, das beim Kühlen mit Eis in feinen Nadeln erstarrte. Die Kristallmasse wurde abgesaugt und in wenig Benzol umkristallisiert. Die farblose, kristalline Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 46 bis 47° und erwies sich als Ditolyl-disulfid.

Sulfantimonigsäure-p-tolylester und Brom.

10 g Sulfantimonigsäure-p-tolylester wurden in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt und eine Lösung von 3 g Brom in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff zutropfen lassen. An der Eintropfstelle entstand eine Braunfärbung, die aber beim Umschütteln sofort wieder verschwand. Nachdem die berechnete Menge Brom

eingetragen war, wurde der Schwefelkohlenstoff im Vakuum verdampft. Als Rückstand bleibt ein braunes Oel. Bei der Vakuum-Destillation dieses Oeles gingen zuerst einige Tropfen Antimon-III-bromid über, dann folgte ein Gemisch von Antimon-III-bromid mit Ditolyl-disulfid. Beim Kühlen mit Eis kristallisierte es in feinen Nadeln. Die Substanz wurde abgesaugt, in Benzol umkristallisiert und schmolz von 45—47°. Eine Mischprobe mit Ditolyl-disulfid ergab denselben Schmelzpunkt.

Polymerer (?) Sulfophosphorigsäure-p-tolylester

$((CH_3C_6H_4S)_3P)_n$ (I)

5 g Phosphor-(V)-chlorid wurden in 100 ccm trockenem Benzol unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und die eisgekühlte Lösung in eine Aufschlämmung von 20 g Natrium-p-thiokresolat in 100 ccm trockenem Benzol, welche ebenfalls mit Eis gekühlt wurde, eingetragen. Es trat eine starke Gelbfärbung der Lösung auf, die aber beim Umschütteln sofort wieder verschwand. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das ausgeschiedene Kochsalz abgesaugt und das Benzol im Vakuum verdampft, wobei ein gelbes Oel zurückblieb, das beim Stehen in Eis erstarrte. Die Substanz wurde dreimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert und in derben farblosen Kristallen erhalten, die bei 135—137° schmolzen. Die Ausbeute betrug 7 g.

Der Ester ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich.

0,0996 g Substanz: 0,1738 g $BaSO_4$
1,0089 g Substanz: 0,2745 g $Mg_2P_2O_7$
$C_{21}H_{21}S_3P$ (400) Ber.: 24,04% S; 7,75% P
Gef.: 23,97% S; 7,58% P.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:
0,349 mg Substanz in 4,300 mg Campher: 8,3° M. G. 391
0,234 mg Substanz in 4,550 mg Campher: 5,4° M. G. 380.

Sulfophosphorigsäure-p-tolylester

$(CH_3C_6H_4S)_3P$ (II)

44 g Natrium-p-thiokresolat wurden in 100 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt und nach und nach mit einer Lösung von 13,7 g Phosphor-III-chlorid in 50 ccm trockenem Benzol versetzt, worauf sofort eine Reaktion unter starker Erwärmung eintrat. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde von ausgeschiedenem Kochsalz abgesaugt und das Benzol

im Vakuum abgedampft. Es blieb ein gelbliches Oel zurück, das in Eis fest wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Ester in farblosen, schuppenförmigen, fettigglänzenden Blättchen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 60—63° ergaben. Die Ausbeute betrug 50%.

Leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol. Der Ester ist im Vakuum nicht destillierbar.

0,1228 g Substanz: 0,2163 g $BaSO_4$
0,7053 g Substanz: 0,2012 g $Mg_2P_2O_7$
$C_{21}H_{21}S_3P$ (400) Ber.: 24,04% S; 7,75% P
Gef.: 24,12% S; 7,95% P.

Sulfophosphorsäure-p-tolylester
$(CH_3C_6H_4S)_3PS$ (III)

8 g Phosphorsulfochlorid wurden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst und zu einer Aufschlämmung von 22 g Natrium-p-thiokresolat in 100 ccm Benzol gefügt. Die Lösung erwärmte sich stark und wurde noch zwei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich Kochsalz abschied. Es wurde abgesaugt und das Benzol im Vakuum auf dem Wasserbade verdampft. Als Rückstand blieb ein gelbliches Oel, das bald zu farblosen Kristallen erstarrte. Die Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz bei 118—119°. Die Ausbeute betrug 40% d. Th.

Leicht löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Alkohol.

0,1032 g Substanz: 0,2211 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{21}S_4P$ (432,5) Ber.: 29,66% S
Gef.: 29,43% S.

Arsen-tri-(mercaptoacetanilid)
$As(SC_6H_4NHCOCH_3)_3$ (IV)

0,6 g Arsen-III-chlorid wurden in 10 ccm trockenem Benzol gelöst und zu einer Aufschlämmung von 2 g Acetamino-thiophenol in 30 ccm trockenem Benzol gegeben. Nach kurzer Zeit trat Umsetzung ein unter Abscheidung eines dicken gelblichen Oeles. Das Reaktionsgemisch wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, wobei sich unter kräftiger Chlorwasserstoffentwicklung die festgewordene gelbliche Masse am Boden absetzte. Sie wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Die Reinigung geschah durch Auflösen in Alkohol, in dem der Stoff leicht löslich ist und vorsichtiges Ausfällen

durch Wasser, wobei sich die Substanz in farblosen langen dünnen Nadeln abschied. F. P. 108—111°. Die Ausbeute betrug 1,8 g = 95% d. Th.

Sehr schwer löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol.

0,1691 g Substanz: 0,2033 g $BaSO_4$
$C_{24}H_{24}N_3O_3S_3As$ (573) Ber.: 16,75% S
Gef.: 16,51% S.

Antimon-tri-(mercaptoacetanilid)
$Sb(SC_6H_4NHCOCH_3)_3$ (V)

10 g Acetaminothiophenol wurden in 75 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt und eine Lösung von 4 g frisch destilliertem Antimon-III-chlorid in 25 ccm trockenem Benzol hinzugefügt. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluß, wobei lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt wurde, schied sich ein gelbes Oel ab, das nach dem Erkalten fest wurde und sich am Boden absetzte. Dieser Bodenkörper wurde nach dem Abgießen der überstehenden benzolischen Lösung mit Benzol gewaschen und getrocknet. Dann wurde dieser Stoff in heißem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich das Antimon-tri-(mercaptoacetanilid) als gelbes Pulver abschied. Es wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. F. P. 165—168° unter Zersetzung. Die Ausbeute betrug 10 g = 92% d. Th.

Sehr schwer löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,5020 g Substanz: 0,0998 g Sb
$C_{24}H_{24}N_3O_3S_3Sb$ Ber.: 19,64% Sb
Gef.: 19,88% Sb.

Arsen-tri-(mercaptobenzoesäure)
$As(SC_6H_4COOH)_3$ (VI)

11 g Thiosalicylsäure wurden in 50 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt und mit 3,9 g Arsen-III-chlorid, gelöst in 50 ccm trockenem Benzol, versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß trat allmählich eine immer heftiger werdende Reaktion ein, bei der sich lebhaft Chlorwasserstoff entwickelte. Es schied sich ein schwach braun gefärbter Stoff aus, der nach einstündigem Kochen abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

Sehr schwer löslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol schmolz die Substanz bei 208—210°. Die Ausbeute betrug 10 g = 87% d. Th.

0,7295 g Substanz: 0,2090 g $Mg_2As_2O_7$
0,1626 g Substanz: 0,2104 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{15}O_6S_3As$ (534) Ber.: 14,03% As; 18,01% S
Gef.: 13,83% As; 17,77% S.

Monochlor-antimon-di-(mercaptobenzoesäure)
$ClSb(SC_6H_4COOH)_2$ (VII)
und Dichlor-antimon-monomercaptobenzoesäure
$Cl_2SbSC_6H_4COOH$ (VIII)

5 g frisch destilliertes Antimon-III-chlorid wurden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst und zu einer Aufschlämmung von 11 g Thiosalicylsäure in 80 ccm trockenem Benzol gegeben. Die Lösung färbte sich bald gelblich, und es trat eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Nach siebenstündigem Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde von ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltriert. Aus dem gelben Filtrat schied sich nach einigem Stehen reine, nicht umgesetzte Thiosalicylsäure aus. Durch mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren wurde ein schwach gelblicher Stoff (VII) erhalten, der an der Luft hygroskopisch war. Die Substanz wurde nach dem Umkristallisieren aus getrockenetem Benzol im Vakuumexsiccator über Paraffin getrocknet. F. P. 84—86°. Die Ausbeute betrug 4,4 g.

Die Substanz zersetzt sich sehr leicht in gewöhnlichem Aether, Benzol und in Alkohol durch Hydrolyse mit dem darin enthaltenen Wasser. In den trockenen Lösungsmitteln ist sie beständig.

0,5081 g Substanz: 0,1320 g Sb
0,3534 g Substanz: 0,1133 g AgCl
$C_{14}H_{10}O_4ClS_2Sb$ (463) Ber.: 26,28% Sb; 7,65% Cl
Gef.: 25,97% Sb; 7,75% Cl.

Aus der Mutterlauge kristallisierte als Nebenprodukt beim Einengen ein farbloser Stoff (VIII), der aus Chloroform umkristallisiert wurde. Ausbeute: 2,5 g F. P. 117—120°.

0,4062 g Substanz: 0,1431 g Sb
0,2150 g Substanz: 0,1763 g AgCl
$C_7H_5O_2Cl_2SSb$ (345,7) Ber.: 35,20% Sb; 20,51% Cl.
Gef.: 35,23% Sb; 20,29% Cl.

Umsetzungen von Mono-chlor-antimon-di-(mercaptobenzoesäure) mit Natrium-mercaptiden.

a) 10 g Monochlor-antimon-di-(mercaptobenzoesäure) wurden mit 50 ccm trockenem Benzol versetzt und 3 g Natrium-thiophenolat zugefügt. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde die gelbe Lösung filtriert. Es blieb eine gelbe körnige Masse in einer Menge von 2,6 g zurück, die nicht schmolz. Sie enthielt große Mengen Antimon und auch organische Substanz. Die Analysenwerte führten zu keiner annehmbaren Formel. Aus der im Vakuum eingeengten Lösung wurde eine halbfeste Masse gewonnen, die nicht kristallisierbar und nicht destillierbar war, so daß ihre weitere Untersuchung nicht durchgeführt werden konnte.

b) 10 g Mono-chlor-antimon-di-(mercaptobenzoesäure) und 2 g Dithioresorcinnatrium wurden in 60 ccm trockenem Benzol auf dem Wasserbad unter Rückfluß 2 Stunden gekocht und der gelbe Rückstand abgesaugt. Dieser schmolz noch nicht bei 270° und war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Wie oben führte auch hier die Analyse nicht zu einer annehmbaren Formel.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad im Vakuum eingedampft, wobei ein Rückstand blieb, der in schwach gelblichen Kristallen erstarrte und sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies.

c) 6,4 g Mono-chlor-antimon-di-(mercaptobenzoesäure) wurden mit 50 ccm trockenem Benzol versetzt und 1 g Propan-dithiol-natrium $(NaS)_2\ (CH_2)_3$ (aus Trimethylen-bromid und Natriumsulfhydrat) zugefügt. Nach dreistündigem Kochen auf dem Wasserbad unter Rückfluß wurde die gelbe Lösung vom Rückstand abgesaugt, der sich als unverändertes Propandithiol-natrium erwies. Das Filtrat wurde im Vakuum auf dem Wasserbad vom Benzol befreit, wobei eine gelbliche zähe Masse zurückblieb, die nicht weiter untersucht werden konnte, da sie wiederum nicht kristallisierte und sich nicht destillieren ließ.

Dithioresorcin-natrium

$C_6H_4(SNa)_2$

Das für die unter b) angeführte Umsetzung benötigte Dithioresorcin-natrium wurde folgendermaßen dargestellt:

10,5 g Dithioresorcin wurden mit 5,6 g festem Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser erhitzt. Es trat ein Aufsieden ein,

worauf noch einige Minuten weiter erwärmt wurde. Das beim Abkühlen erstarrende Umsetzungsprodukt wurde zweimal mit Aether ausgezogen zur Entfernung überschüssigen Dithioresorcins, in 25 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und mit Aceton gefällt. Die Aufbewahrung der äußerst hygroskopischen Substanz erfolgte im acetonfeuchten Zustand.

LEBENSLAUF.

Am 27. September 1907 wurde ich als Sohn des Steinmetzmeisters Wilhelm M a y und seiner Ehefrau Maria, geborene Goy, zu Heldenbergen/Hessen geboren. Nach 5jährigem Besuche der Volksschule zu Heldenbergen trat ich Ostern 1918 in die Oberrealschule (Augustiner-Schule) Friedberg/Hessen ein, und legte dort an Ostern 1926 die Reifeprüfung ab. Von Ostern 1926 ab besuchte ich die Universität zu Frankfurt a/Main, um mich dem Studium der Chemie zu widmen und bestand am 31. Juli 1930 das erste Verbandsexamen.

Aus wirtschaftlichen Gründen mußte ich vom Wintersemester 1931 bis Sommersemester 1934 mein Studium unterbrechen und setzte es dann wieder an der Universität Frankfurt a/Main fort.

Am 26. Februar 1935 legte ich das zweite Verbandsexamen ab.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: v. Braun, Klement, Borsche, Bonhoeffer, G. Hahn, Magnus, Nacken, Schwarz und Wachsmuth.

Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet, ganz besonders aber meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. J. von Braun und Herrn Dozent Dr. R. Klement, für die freundliche Ueberlassung der Themen und für die vielfachen Anregungen und Ratschläge, die sie mir bei der Ausführung der Arbeiten zuteil werden ließen.

A l b e r t M a y.